

POWERED BY **Dialog**

**Semi-continuous prodn. of dialkyl ether(s) - by dehydration of alcohol(s) in presence of sulphonic acids with distn. of water, followed by distn., and re-using acid-contg. fraction**  
**Patent Assignee:** HENKEL KGAA  
**Inventors:** BENICKE W; DAUTE P; KLEIN J

**Patent Family (1 patent, 1 country)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 4127230	A1	19930218	DE 4127230	A	19910816	199308	B

**Priority Application Number (Number Kind Date):** DE 4127230 A 19910816

**Patent Details**

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
DE 4127230	A1	DE	4	0	

**Alerting Abstract:** DE A1

Semi-continuous prodn. of symmetrical dialkyl ethers (I), comprises dehydration of alcohols (II) in the presence of sulphonic acids (III) with continuous removal of reaction water, followed by sepn. of (I) from (III) and esters thereof by distn. The fraction contg. (III) and/or its ester is reused as the dehydration catalyst.

(II) are alcohols of formula ROH (with R = opt. branched opt. OH-substd. 6-22C aliphatic hydrocarbonyl with 0, 1 2 or 3 double bonds, or benzyl) and (III) are acids of formula R'SO<sub>3</sub>H (with R' = 1-4C alkyl or opt. alkyl-substd. aryl); dehydration is carried out at 180-250 deg. C in the presence of 0.05-10 t. % (III) (w.r.t amt. of II), and the prod. is sepd. by fractional distn., opt. under reduced pressure, to give either fraction (I) and a fore-run fraction and/or residue contg. (III) and/or ester, which is mixed with fresh (II) and used again, pref. in amts. such that the new reaction mixt. contains 0.05-10 wt. % (III) or its ester.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful, eg., as foam suppressants and as emulsifiers for polymerisation reactions and in cosmetics. The invention enables the semi-continuous prodn. of (I) in high yield, with optimal conversion of (II), without the need to neutralise or regenerate the catalyst.

**International Classification (Main):** C07C-043/04 **(Additional/Secondary):** C07C-041/09, C07C-043/14

**Original Publication Data by Authority****Germany**

Publication Number: DE 4127230 A1 (Update 199308 B)

Publication Date: 19930218

**\*\*Verfahren zur halbkontinuierlichen Herstellung von symmetrischen Dialkylethern\*\***

Assignee: Henkel KGaA, 4000 Duesseldorf, DE (HENK)

Inventor: Klein, Johann, Dr., 4000 Duesseldorf, DE Daute, Peter, Dr., 4300 Essen, DE Benicke, Wolfgang, 4010 Hilden, DE

Language: DE (4 pages, 0 drawings)

Application: DE 4127230 A 19910816 (Local application)

Original IPC: C07C-43/04(A) C07C-41/09(B) C07C-43/14(B)

Current IPC: C07C-43/04(A) C07C-41/09(B) C07C-43/14(B)

Claim: \* 1. Verfahren zur halbkontinuierlichen Herstellung von symmetrischen Dialkylethern, **\*\*dadurch gekennzeichnet,\*\*** dass man Alkohole in Gegenwart von Sulfonsauren dehydratisiert, das Kondensationswasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt, anschliessend die Sulfonsauren bzw. deren Ester und die Dialkylether durch Destillation trennt und die die Sulfonsauren bzw. deren Ester enthaltende Fraktion erneut als Katalysator in die Dehydratisierung einsetzt.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 6267621



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 27 230 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 07 C 43/04**  
C 07 C 43/14  
C 07 C 41/09  
// C 07 C 309/04,  
309/28

②1 Aktenzeichen: P 41 27 230.7  
②2 Anmeldetag: 16. 8. 91  
④3 Offenlegungstag: 18. 2. 93

DE 41 27 230 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Klein, Johann, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Daute,  
Peter, Dr., 4300 Essen, DE; Benicke, Wolfgang, 4010  
Hilden, DE

⑤4 Verfahren zur halbkontinuierlichen Herstellung von symmetrischen Dialkylethern

⑤7 Symmetrische Dialkylether lassen sich halbkontinuierlich herstellen, indem man Alkohole in Gegenwart von Sulfonsäuren dehydratisiert, das Kondensationswasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt, anschließend die Sulfonsäuren bzw. deren Ester und die Dialkylether durch Destillation trennt und die die Sulfonsäuren bzw. deren Ester enthaltende Fraktion erneut als Katalysator in die Dehydratisierung einsetzt.

DE 41 27 230 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur halbkontinuierlichen Herstellung von symmetrischen Dialkylethern, bei dem man Alkohole in Gegenwart von Sulfonsäuren dehydratisiert, Dialkylether und Sulfonsäuren bzw. deren Ester durch Destillation trennt und die die Sulfonsäuren bzw. deren Ester enthaltende Fraktion erneut als Katalysator in die Dehydratisierung einsetzt.

## Stand der Technik

Dialkylether stellen wichtige Produkte der chemischen Industrie dar. Zu ihrer Herstellung geht man üblicherweise von Alkoholen aus, die in Gegenwart saurer Katalysatoren, beispielsweise Schwefelsäure, dehydratisiert werden (R.T.Morrison, R.N.Boyd, Lehrbuch der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/New York, 2.Aufl., 1978, S.608). Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß die sauren Katalysatoren nach Abschluß der Reaktion durch Behandlung mit Alkalien neutralisiert werden müssen und so ins Abwasser gelangen.

In der Sowjetischen Patentanmeldung SU 170 047 wird demgegenüber ein Verfahren zur Herstellung symmetrischer Dialkylether beschrieben, bei dem man aliphatische C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub>-Alkohole bei 123 bis 147°C in Gegenwart von Kationenaustauschern dehydratisiert und das gebildete Kondensationswasser über einen Wasserabscheider abtrennt. Im Anschluß an die Reaktion muß der saure Katalysator jedoch abgetrennt und mit hohem Aufwand regeneriert werden, was einer technischen Verwertung des Verfahrens entgegensteht.

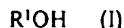
Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dialkylethern zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur halbkontinuierlichen Herstellung von symmetrischen Dialkylethern, das sich dadurch auszeichnet, daß man Alkohole in Gegenwart von Sulfonsäuren dehydratisiert, das Kondensationswasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt, anschließend Sulfonsäuren bzw. deren Ester und Dialkylether durch Destillation trennt und die die Sulfonsäure bzw. deren Ester enthaltende Fraktion erneut als Katalysator in die Dehydratisierung einsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Sulfonsäuren bei der ohnehin obligatorischen destillativen Reinigung der Dialkylether leicht abtrennen und in reiner Form oder in Form ihrer Ester als Katalysatoren in die Dehydratisierung zu rückführen lassen. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind darin zu sehen, daß eine technisch aufwendige Regenerierung oder Aufarbeitung des Katalysators entfällt und praktisch keine Massenverluste auftreten.

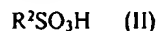
Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der symmetrischen Dialkylether können Alkohole der Formel (I) eingesetzt werden,



in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxysubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen oder einen Benzylrest steht.

Typische Beispiele sind Capronalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Ricinolylalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol oder Benzylalkohol. Bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen, linearen oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere n-Octanol, 2-Ethylhexanol und Stearylalkohol.

Als Katalysatoren haben sich Sulfonsäuren als geeignet erwiesen, die der Formel (II) folgen,



in der R<sup>2</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls alkylsubstituierten Arylrest steht.

Typische Beispiele sind Ethansulfonsäure, Propan-sulfonsäure, Butansulfonsäure, Sulfoölsäure oder p-Toluolsulfonsäure sowie insbesondere Methansulfonsäure und Naphthalinsulfonsäure. Zur Herstellung dieser an sich bekannten Stoffe sei beispielsweise auf die Deutsche Patentanmeldung DE 39 29 985 A1 verwiesen.

Als weitere geeignete Sulfonsäuren haben sich darüber hinaus Anlagerungsprodukte von Natriumhydrogensulfat an olefinische Systeme, insbesondere an Maleinsäure erwiesen. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Sulfobernsteinsäure.

Die Dehydratisierung der Alkohole der Formel (I) kann in Gegenwart von 0,05 bis 10, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% — bezogen auf die Alkohole — der Sulfonsäuren erfolgen. Für die Durchführung der Reaktion sind erhöhte Temperaturen von 180 bis 250, vorzugsweise 190 bis 220°C erforderlich. Es empfiehlt sich, das Kondensationswasser beispielsweise mit Hilfe eines Wasserabscheiders zu entfernen, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verlagern.

Im Verlauf der Veretherung reagieren die Sulfonsäuren mit den Alkoholen teilweise oder vollständig unter Esterbildung ab.

Bei Rückführung der die Sulfonsäuren bzw. deren Ester enthaltenden Fraktion in die Dehydratisierung setzen sich die darin enthaltenen Sulfonsäureester mit frischem Alkohol zu den entsprechenden Dialkylethern um, wobei die Sulfonsäure wieder freigesetzt wird und die Katalysatorkonzentration praktisch konstant bleibt.

Im Anschluß an die Dehydratisierung wird die rohe Reaktionsmischung einer destillativen Reinigung unterworfen, bei der man neben dem reinen Dialkylether weitere Fraktionen erhält, in denen sich die Sulfonsäuren befinden. Bei diesen Fraktionen kann es sich — abhängig von der Wahl der eingesetzten Ausgangsstoffe — um Vorlaufdestillate oder Destillationsrückstände handeln. Vorzugsweise wird man bei der Auswahl der Sulfonsäurekatalysatoren darauf achten, daß die Siedepunkte der Dialkylether und der Katalysatoren so weit auseinander liegen, daß eine destillative Trennung mit ausreichender Schärfe sichergestellt werden kann. Die große Zahl möglicher nieder- bzw. höhermolekularer Sulfonsäuren erlaubt dies dem Fachmann ohne daß er dazu erfinderisch tätig werden müßte.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfah-

rens werden die Reaktionsprodukte nach der Dehydratisierung einer fraktionierten Destillation, gegebenenfalls unter einem vermindertem Druck von 0,01 bis 0,1 bar unterworfen, bei der man die Dialkyletherfraktion abtrennt und die als Vorlaufdestillat und/oder Rückstand anfallende Fraktion, die die Sulfonsäuren bzw. deren Ester sowie gegebenenfalls nicht umgesetzten Alkohol enthält, zusammen mit frischem Alkohol in die Dehydratisierung zurückführt. Je nach Einsatzstoff fallen bei der Destillation auch Fraktionen an, die im wesentlichen nur nicht umgesetzten Alkohol enthalten; selbstverständlich können diese ebenfalls in der Reaktion wiederverwendet werden.

Vorzugsweise setzt man die bei der Destillation zurückgewonnene Sulfonsäure- bzw. Sulfonsäureesterfraktion in solchen Mengen in die Dehydratisierung ein, daß die Konzentration an Sulfonsäure bzw. Sulfonsäureester in der Mischung wieder 0,05 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Alkohole — beträgt. Hierzu empfiehlt es sich, den Schwefelgehalt der Ausgangsmischung und der die Sulfonsäure- bzw. Sulfonsäureester enthaltenden Fraktion zu bestimmen und letztere mit einer solchen Menge an frischem Alkohol zu verdünnen, daß der Schwefelwert der Ausgangsmischung wieder erreicht wird. Auf diese Weise kann die Reaktion halbkontinuierlich durchgeführt werden, was im Hinblick auf einen optimalen Alkoholumsatz sowie hohe Ausbeuten an Dialkylethern vorteilhaft ist.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Dialkylether weisen emulgierende Eigenschaften auf und eignen sich als Antischaummittel, Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation oder kosmetische Mittel, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Herstellung von Distearylether. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Intensivkühler und Wasserabscheider wurde ein Gemisch aus 541,0 g (2,0 Mol) Stearylalkohol (Lorol®) C18, Fa. Henkel KGaA und 10,8 g (0,1 Mol) Methansulfonsäure vorgelegt; der Schwefelgehalt der Mischung betrug 0,6 Gew.-%.

Die Reaktionsmischung wurde mit Stickstoff beaufschlagt und unter Rühren über einen Zeitraum von 7 h auf 220°C erhitzt, wobei 17 g Wasser — entsprechend 94% der theoretischen Menge — kondensierten. Anschließend wurde das rohe Veretherungsprodukt abgekühlt und im Hochvakuum bei 0,02 mbar destilliert. Bei einer Temperatur von 107 bis 238°C wurden 168 g einer Vorlauffraktion V1 erhalten, die sich aus nichtumgesetztem Alkohol, Methansulfonsäurestearylester und Verunreinigungen an Distearylether zusammensetzte (Schwefelgehalt 2,16 Gew.-%). Bei 226–238°C wurden 325 des reinen Distearylethers (Schwefelgehalt 350 ppm) erhalten. Als Rückstand verblieben 28 g der Ausgangsmischung.

151 g der Vorlauffraktion V1 (Schwefelgehalt 2,16 Gew.-%) wurden mit 393 g (1,45 Mol) Stearylalko-

hol versetzt, so daß der Schwefelgehalt der Mischung beider Komponenten wiederum 0,6 Gew.-% betrug. Anschließend wurde die Mischung wie oben beschrieben erneut in die Veretherung eingesetzt. Es wurden 525 g des rohen Distearylethers erhalten.

#### Beispiel 2

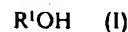
Herstellung von Di-n-octylether. Analog Beispiel 1 wurden 650 g (5 Mol) n-Octanol mit 19,5 g (0,09 Mol) alpha-Naphthalinsulfonsäure umgesetzt. Über den Wasserabscheider konnten 40 g Wasser — entsprechend 90% der theoretischen Menge — abgetrennt werden. Das rohe Veretherungsprodukt wurde im Hochvakuum bei 0,1 mbar destilliert. Bei 73 bis 113°C wurden 131,5 g einer Vorlauffraktion V2 erhalten, die sich aus nicht umgesetztem Alkohol und Di-n-octylether zusammensetzte. Bei 113 bis 118°C wurden 374 g Di-n-octylether in einer gaschromatographischen Reinheit von 99% erhalten. Als Rückstand R2 verblieben 75,4 g der Ausgangsmischung (Schwefelgehalt 2,5 Gew.-%), in dem sich die Naphthalinsulfonsäure sowie Anteile von Naphthalinsulfonsäureestern befanden.

72,4 g des Rückstands R2 und 128,7 g der Vorlauffraktion V2 wurden mit 527,1 g n-Octanol versetzt und wieder in die Veretherung eingesetzt. Nach Abschluß der Reaktion wurden in der sich anschließenden Destillation 182 g Vorlauffraktion V3, 408,3 g Di-n-octylether und 67,9 g Rückstand R3 erhalten.

65,7 g des Rückstands R3 und 178,5 der Vorlauffraktion V3 wurden mit 425,3 g n-Octanol versetzt und abermals in die Veretherung eingesetzt. Nach Abschluß der Reaktion wurden in der sich anschließenden Destillation 155,8 g Vorlauffraktion V4, 366,7 g Di-n-octylether und 73,4 g Rückstand R4 erhalten.

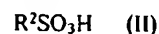
#### Patentansprüche

1. Verfahren zur halbkontinuierlichen Herstellung von symmetrischen Dialkylethern, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkohole in Gegenwart von Sulfonsäuren dehydratisiert, das Kondensationswasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt, anschließend die Sulfonsäuren bzw. deren Ester und die Dialkylether durch Destillation trennt und die die Sulfonsäuren bzw. deren Ester enthaltende Fraktion erneut als Katalysator in die Dehydratisierung einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkohole der Formel (I) einsetzt,



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxysubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen oder einen Benzylrest steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, daß man Sulfonsäuren der Formel (II) einsetzt,



in der  $R^2$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls alkylsubstituierten Arylrest steht.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alko-

hole der Formel (I) in Gegenwart von 0,05 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Alkohole — der Sulfonsäuren dehydratisiert.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dehydratisierung bei Temperaturen von 180 bis 250°C durchführt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsprodukte nach der Dehydratisierung einer fraktionierten Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, unterwirft, die Dialkyletherfraktion abtrennt, und die als Vorlaufdestillat und/oder Rückstand anfallenden Fraktion, die die Sulfonsäuren bzw. deren Ester sowie gegebenenfalls nicht umgesetzten Alkohol enthält, zusammen mit frischem Alkohol erneut in die Dehydratisierung einsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Destillation rückgewonnene Sulfonsäure- bzw. Sulfonsäureesterfraktion in solchen Mengen in die Dehydratisierung einsetzt, daß die Konzentration an Sulfonsäure bzw. Sulfonsäureester in der Mischung wieder 0,05 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Alkohole — beträgt.

30

35

40

45

50

55

60

65